

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002288

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 102004011543.5
Filing date: 08 March 2004 (08.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 March 2005 (21.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 011 543.5

Anmeldetag: 08. März 2004


Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung optisch aktiver Carbonyl-
verbindungen

IPC: C 07 C, A 23 L

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 14. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung optisch aktiver Aldehyde oder Ketone mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein racemisierbares Stereozentrum aufweisen, durch katalytische Dehydrierung der entsprechenden optisch aktiven primären oder sekundären Alkohole in Gegenwart eines Katalysators in der Gasphase.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe der Elemente Calcium, Zink und Kupfer enthält.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der Zinkoxid und Calciumcarbonat enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, dessen aktive Komponente zu 30 bis 60 Gew.-% aus Zinkoxid und zu 40 bis 70 Gew.-% aus Calciumcarbonaten besteht.
5
5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation vorliegt.
20
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5 zur Herstellung verzweigt oder unverzweigt offenkettiger oder monocyclischer Aldehyde oder Ketone.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6 zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen, die ein Stereozentrum in α - und/oder β -Position zur Carbonylgruppe aufweisen.
25
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7 zur Herstellung von optisch aktivem 2-Methylbutan-1-al, 3,7-Dimethyl-oct-6-en-1-al, 3,7-Dimethyl-octan-1-al, 8-p-Menthen-3-on, p-Menthan-3-on, 2-Methylcyclohexanon, 3-Methylcyclohexanon, 2-Methylcyclopentanon, 3-Methylcyclopentanon, 2,6-Dimethylcyclohexanon oder 2,3-Dimethylcyclohexanon.
30
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Enantiomerenüberschuss (ee) des erhaltenen Aldehyds oder Ketons mindestens 90% des Enantiomerenüberschusses des eingesetzten Alkohols entspricht.
35
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Dehydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 600°C durchführt.
40

2

11. Verfahren zur Herstellung von optisch aktivem Menthol durch Cyclisierung von gemäß Anspruch 1 bis 10 hergestelltem Citronellal zum Isopulegol und anschließender Hydrierung.
- 5 12. Verwendung von optisch aktivem Citronellal, hergestellt gemäß Anspruch 1 bis 10, zur Herstellung von optisch aktivem Menthol.

Verfahren zur Herstellung optisch aktiver Carbonylverbindungen

Beschreibung:

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung optisch aktiver Aldehyde oder Ketone mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein racemisierbares Stereozentrum aufweisen.

- 10 Chirale Aldehyde oder Ketone stellen wichtige Zwischenprodukte zur Herstellung höher veredelter Verbindungen dar. Daneben besitzen sie ihrerseits in bestimmten Anwendungsgebieten wie z. B. der Riech- bzw. Aromastoffindustrie zentrale Bedeutung als Wert- oder Wirkstoffe.

- 5 Aufgrund ihrer schweren Zugänglichkeit werden chirale Aldehyde oder Ketone oft in racemischer Form hergestellt bzw. eingesetzt oder aus natürlichen Quellen in optisch aktiver Form gewonnen. Der Herstellung oder Umsetzung optisch aktiver Aldehyde oder Ketone in technischem Maßstab sind oft enge Grenzen gesetzt, da die genannten Verbindungen chemisch, insbesondere stereochemisch labil und daher mit einer Vielzahl von technisch wie ökonomisch attraktiven Verfahrens- bzw. Reaktionsbedingungen nicht kompatibel sind.
- 20

- Die DE-A 199 11 169 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung cyclischer α,β -ungesättigter Ketone durch Dehydrierung von cyclischen Ketonen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators in der Gasphase.
- 25

Die WO 97/33853 betrifft ein Verfahren zur Dehydrierung von sekundären cyclischen Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend Zinkoxid und Calciumcarbonat, bei erhöhter Temperatur in der Gasphase.

- 30 In der CN-A 1059710 und der CN-A 1059711 wird ein Verfahren zur Herstellung von Campher durch Dehydrierung von Isoborneol in Gegenwart von Katalysatoren auf CaO/ZnO-Basis beschrieben. Die Reaktion wird unter vermindertem Druck von 0 bis 60 Torr durchgeführt.

- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens, das es ermöglicht, optisch aktive Alkohole mit racemisierbaren Stereozentren durch Dehydrierung und unter weitgehendem Erhalt der absoluten Konfiguration der racemisierbaren Stereozentren in die entsprechenden optisch aktiven Aldehyde oder Ketone zu überführen.

- 40 Die Aufgabe wurde in überraschender Weise erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung optisch aktiver Aldehyde oder Ketone mit

2

3 bis 25 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein racemisierbares Stereozentrum aufweisen, durch katalytische Dehydrierung der entsprechenden optisch aktiven primären oder sekundären Alkohole in Gegenwart eines Katalysators in der Gasphase.

- 5 Unter optisch aktiven Verbindungen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen zu verstehen, die in der Lage sind, als solche oder in gelöster Form die Polarisationssebene des durchtretenden linear polarisierten Lichtes zu drehen. Bei Verbindungen mit einem stereogenen Zentrum handelt es sich dabei um nicht-racemische Gemische der beiden Enantiomere, d.h. um Gemische, in denen die beiden Enantiomere zu nicht gleichen Teilen vorliegen. Ein geeignetes Maß zur Beschreibung dieses Verhältnisses ist der sogenannte Enantiomerenüberschuss (ee), dessen Bestimmung durch geeignete Methoden, z.B. auf gaschromatographischem Wege, dem Fachmann an sich bekannt ist.

- 5 Unter dem Begriff racemisierbares Stereozentrum ist dabei insbesondere ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom zu verstehen, das unter Einwirkung bestimmter Reagenzien wie z.B. Säuren oder Basen aber auch Radikalen in der Lage ist, zumindest intermediär eine trigonal-planare Konfiguration unter Verlust der ursprünglichen stereochemischen Information einzunehmen. Insbesondere sind hierbei solche asymmetrischen Kohlenstoffatome zu nennen, die neben drei nicht-Wasserstoff-Substituenten ein Wasserstoffatom tragen, das beispielsweise durch geeignete Basen abstrahiert werden kann. Als weiteres Beispiel seien die asymmetrisch substituierten tertiären Carbinolzentren genannt. Nicht racemisierbar im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise asymmetrische Brückenkopf- oder verbrückter bi- bzw. polycyclischer Verbindungen.

- Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Dehydrierung von optisch aktiven primären und sekundären Alkoholen mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein racemisierbares Stereozentrum aufweisen. Im Falle der Umsetzung sekundärer Alkohole ist damit nicht das gegebenenfalls ebenfalls asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatom gemeint, das die zu dehydrierende Alkoholfunktion trägt. Setzt man chirale Alkohole in racemischer Form ein so erhält man mit gutem Erfolg die entsprechenden racemischen Aldehyde und Ketone. Bevorzugt setzt man die chiralen primären oder sekundären Alkohole in optisch aktiver Form ein und erhält unter weitgehendem Erhalt der Konfiguration des racemisierbaren Stereozentrums, d.h. unter weitgehender Unterdrückung der Racemisierung des besagten Stereozentrums, die entsprechenden optisch aktiven Aldehyde oder Ketone.

- Von besonderer Bedeutung ist das Verfahren für die Umsetzung solcher primärer oder sekundärer Alkohole in optisch aktiver Form, die ein racemisierbares Stereozentrum in α - oder β -Position zu der zu dehydrierenden Alkoholfunktion tragen. Aus ihnen sind durch das erfindungsgemäße Verfahren solche Aldehyde oder Ketone in optisch akti-

3

ver Form zugänglich, die ein Stereozentrum in α - bzw. β -Position zu der resultierenden Carbonylfunktion aufweisen. Das weitere Substitutionsmuster bzw. die Anzahl der Substituenten der gewählten Substrate ist nicht kritisch und in der Regel nur durch die Stabilität der Substituenten bzw. der umzusetzenden Verbindung unter den gewählten Reaktionsbedingungen begrenzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Dehydrierung jeweils optisch aktiver cycloaliphatischer sowie offenkettiger primärer und sekundärer Alkohole mit mindestens einem racemisierbaren Stereozentrum, die jeweils verzweigt oder unverzweigt sein können und 3 bis 25, bevorzugt 5 bis 12 Kohlenstoffatome tragen können zu den entsprechenden optisch Aldehyden oder Ketonen. Man erhält dann in erfindungsgemäßer Weise verzweigt oder unverzweigt offenkettige oder monocyclische Aldehyde oder Ketone mit mindestens einem racemisierbaren Stereozentrum. Die zu dehydrierenden Alkohole können auch eine oder mehrere, in der Regel 1 bis 3 olefinische Doppelbindungen aufweisen, die unter den Reaktionsbedingungen stabil sind.

Die genannten Verbindungen können als Einzelverbindungen oder in Form von Gemischen derselben, insbesondere, im Fall der Umsetzung von Verbindungen mit mehr als einem Stereozentrum, in Form von Diastereomerengemischen in erfindungsgemäßer Weise eingesetzt werden.

Bevorzugte Ausgangsverbindungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind optisch aktive Terpenalkohole, insbesondere optisch aktive Mono-, oder Sesquiterpenalkohole, d.h. Alkohole mit 5, 10 oder 15 Kohlenstoffatomen sowie deren Derivate. Beispielhaft seien hierfür die folgenden Verbindungen genannt: 2-Methylbutan-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-6-en-1-ol (Citronellol), 3,7-Dimethyl-octan-1-ol, 8-p-Menthen-3-ol (Isopulegol), p-Menthan-3-ol (Menthol), 2-Methylcyclohexanol, 3-Methylcyclohexanol, 2-Methyl-cyclopentanol, 3-Methylcyclopentanol, 2,6-Dimethylcyclohexanol oder 2,3-Dimethylcyclohexanol.

Aus den genannten Verbindungen werden in erfindungsgemäßer Weise durch Dehydrierung die entsprechenden Aldehyde bzw. Ketone erhalten, die im folgenden ebenfalls beispielhaft genannt seien: 2-Methylbutan-1-al, 3,7-Dimethyl-oct-6-en-1-al, 3,7-Dimethyl-octan-1-al, 8-p-Menthen-3-on (Isopulegon), p-Menthan-3-on (Menthon), 2-Methylcyclohexanon, 3-Methylcyclohexanon, 2-Methyl-cyclopentanon, 3-Methylcyclopentanon, 2,6-Dimethylcyclohexanon oder 2,3-Dimethylcyclohexanon.

In besonderem Maße eignet sich das Verfahren zur Herstellung von optisch aktivem Citronellal ausgehend von optisch aktivem Citronellol. Dabei sind naturgemäß beide Enantiomere des Citronellols gleichermaßen als Ausgangsstoffe im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

Bevorzugt setzt man im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Alkohole ein, die einen Enantiomerenüberschuss von mindestens 85 % ee, besonders bevorzugt von mindestens 90 % ee und ganz besonders bevorzugt von mindestens 95 % ee aufweisen. Durch die Wahl des Enantiomerenüberschusses im Edukt lässt sich der Enantiomerenüberschuss der erfindungsgemäß erhaltenen Produkt-Aldehyde bzw. Ketone beeinflussen. Mit besonderem Vorteil wählt man die Reaktionsbedingungen, beispielsweise die Reaktionstemperatur, so, dass der Enantiomerenüberschuss des erhaltenen Produkt-Aldehyds oder -Ketons mindestens etwa 90 %, bevorzugt mindestens etwa 95 % des Enantiomerenüberschusses des eingesetzten Alkohols beträgt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignet sich eine große Vielfalt von Katalysatoren, insbesondere solche Katalysatoren die mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe der Elemente Zink, Calcium und Kupfer, jeweils als solche oder in Form geeigneter Verbindungen enthalten.

Neben den genannten Elemente können die erfindungsgemäß einsetzbaren Katalysatoren noch eines oder mehrere Elemente der Gruppen 1, 2, 3, 4, 13 und/oder 14, wie z.B. Na, K, Mg, Ti, Zr, Al, C, Si, und/oder Ge enthalten.

Besonders geeignet zur Durchführung des erfindungsgemäßen Dehydrierverfahrens sind solche Katalysatoren, die Zink und Calcium enthalten, bevorzugt in oxidischer Form und/oder in Form ihrer Carbonate. Dabei sind insbesondere solche Katalysatoren zu bevorzugen, die Zinkoxid und Calciumcarbonat enthalten.

Bevorzugte Katalysatoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche, deren aktive Komponente zu 30 bis 60 Gew.-%, bevorzugt zu 40 bis 50 Gew.-% aus Zinkoxid und zu 40 bis 70, bevorzugt zu 50 bis 60 Gew.-% aus Calciumcarbonaten bestehen. Weiterhin bevorzugt sind darunter solche, deren Calciumcarbonat-Komponente in der Calcit-Modifikation vorliegt. Die genannten Mengenanteile sind aus der geglähten Katalysatormasse zu bestimmen, in der Zink und Calcium jeweils in Form ihrer Oxide vorliegen.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren sind Kupfer enthaltende Katalysatoren, insbesondere solche, die Kupfer in einer Oxidationsstufe >0 in auf einem oxidischen Träger abgeschiedener Form enthalten, wie sie in der DE-A 197 57 297 beschrieben sind. Als weiteres Trägermaterial kommen beispielsweise auch Calciumcarbonat sowie weitere geeignete Trägermaterialien in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäß einsetzbaren Katalysatoren eine spezifische Oberfläche nach BET von 5 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 30 m²/g auf.

5

Ein solcher Katalysator ist erfindungsgemäß durch Ausfällen von schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen aus wasserlöslichen Zink- und Calciumverbindungen mit einer Base und anschließender Aufarbeitung in an sich bekannter Weise erhältlich, wobei man

5

- (a) als Base ein wasserlösliches basisches Carbonat einsetzt,
- (b) gewünschtenfalls die schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen nach dem Ausfällen filtriert,
- (c) die gewünschtenfalls filtrierten Zink- und Calciumverbindungen wäscht,
- (d) die gewaschenen Zink- und Calciumverbindungen aus (c) trocknet unter Erhalt eines Pulvers, und anschließend
- (e) das Pulver aus (d) bei Temperaturen von nicht über 600°C calciniert, und
- (f) gewünschtenfalls das calcinierte Pulver zu Formkörpern verpresst.

10

5

20 Als wasserlösliche Zink- und Calciumsalze kann man Acetate, Sulfate, Nitrate, Chloride, bevorzugt Nitrate wie Zinknitrat, Zinkacetat, Zinksulfat, Calciumacetat, Calciumnitrat, bevorzugt Zinknitrat und Calciumnitrat, einsetzen. Üblicherweise kann man wässrige Lösungen der entsprechenden Salze in Konzentrationen im Bereich von 3 bis 25, bevorzugt von 10 bis 25, insbesondere 20 Gew.-%, einsetzen.

25

Das Molverhältnis von Zink zu Calcium wählt man so, dass nach dem Calcinieren die aktive Komponente des Katalysators zu 30 bis 60 Gew.-% aus Zinkoxid und zu 40 bis 70 Gew.-% aus Calciumcarbonat, welches bevorzugt in der Calcit-Modifikation vorliegt, besteht.

30

Als Base verwendet man wasserlösliche basische Carbonate wie Alkalimetallcarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat sowie deren Mischungen, vorzugsweise Natriumcarbonat, besonders bevorzugt in Form ihrer wässrigen Lösungen in Konzentrationen im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 30, bevorzugt von 10 bis 25 Gramm Base/100 Gramm Lösung.

35

Die Fällung führt man im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 90°C, vorzugsweise von 40 bis 80°C durch. Nach dem Ausfällen kann man gewünschtenfalls den Niederschlag abfiltrieren. Der gewünschtenfalls abfiltrierte Niederschlag wäscht man in der Regel mit Wasser, bevorzugt solange, bis kein Nitrat mehr mittels der Nitratringprobe feststellbar ist, und trocknet ihn anschließend bevorzugt bei einer Tempe-

40

ratur im Bereich von 90 bis 150°C unter Erhalt eines getrockneten Pulvers. Die Trocknung kann in ruhender oder bewegter Schicht, vorzugsweise durch Sprühtrocknung, erfolgen.

- 5 Das getrocknete Pulver wird erfindungsgemäß bei Temperaturen von nicht höher als 600°C, bevorzugt im Bereich von 300 bis 600°C, insbesondere von 400 bis 475°C, bevorzugt in Luft, calciniert. Nach bisherigen Beobachtungen führt eine längere Erhitzung über 600°C zur Bildung der Aragonit-Modifikation von CaCO_3 . Eine kurzfristige Erhitzung über 600°C ist dann nicht hinderlich für die Herstellung der erfindungsgemäßen
- 10 Katalysatoren, solange sich dabei kein Aragonit (Nachweis mittels Röntgendiffraktometrie) bildet.

Nach dem Calcinieren kann man gewünschtenfalls das calcinierte Pulver zu Formkörpern wie Tabletten, Ringe, Zylinder etc., bevorzugt Tabletten, verpressen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform verpresst man das calcinierte Pulver zusammen mit Graphit, bevorzugt mit 0,1 bis 5, besonders bevorzugt mit 1 bis 2,5, insbesondere 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, Graphit.
- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform verpresst man das uncalcinierte Pulver aus Schritt (c) (s.o.) zu Formkörpern, bevorzugt zu Tabletten, Ringtabletten, kalottierten Tabletten, wie in der US-6,518,220 beschrieben, oder Triloben und calciniert die so erhaltenen Formkörper wie unter Schritt (d) beschrieben. Alternativ kann auch eine Extrusion zu Strängen oder Sternsträngen, bevorzugt zu Strängen, durchgeführt werden.
- 25

- Die so erhaltenen calcinierten Pulver und Formkörper können als Katalysatoren eingesetzt werden, wobei diese Katalysatoren als aktive Komponenten Zinkoxid und Calciumcarbonat (in der Calcit-Modifikation) und als passive Komponente gewünschtenfalls Graphit enthalten können.
- 30

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man einen Katalysator der erfindungsgemäßen Art ein, der ein Porenvolumen im Bereich von 0,10 bis 0,50, insbesondere von 0,20 bis 0,35 cm^3/g , bei einem Porendurchmesser im Bereich von 5 nm bis 300 nm aufweist, wobei besonders bevorzugt mindestens 85 %, vorzugsweise mehr als 90 % dieses Porenvolumens mit einem Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,5 μm verbunden ist.
- 35

- Besonders bevorzugte Katalysatoren der genannten Art sind solche, die eine Stirndruckfestigkeit im Bereich von 500 bis 4000 N/cm^2 , insbesondere von 1000 bis 2500 N/cm^2 und eine Seitendruckfestigkeit von 30 bis 300 N, vorzugsweise 50 bis 200 N aufweisen.
- 40

Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt im allgemeinen 5 bis 50 m²/g, vorzugsweise 10 bis 30 m²/g. Das Porenvolumen im Porendurchmesserbereich zwischen 0,1 nm und 300 nm besitzt Werte üblicherweise zwischen 0,1 und 0,5 cm³/g, vorzugsweise 0,2 bis 0,35 cm³/g mit der Maßgabe, dass mindestens 85 %, vorzugsweise mehr als 90 % dieses Porenvolumens im Porendurchmesserbereich von 0,01 bis 0,5 nm liegen.

Die Stirndruckfestigkeit der Tabletten beträgt vorzugsweise 500 bis 4000 N/cm², insbesondere 1000 bis 2500 N/cm² und die Seitendruckfestigkeit der Pillen liegt bevorzugt zwischen 30 und 300 N, vorzugsweise 50 bis 200 N.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wäscht man den Niederschlag aus schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen, bevorzugt Zinkhydroxidcarbonat und Calciumcarbonat, auf Filterpressen, maischt den dabei erhaltenen Filterkuchen mit Wasser an, und versprüht die Maische zum Trocknen in einem Sprühturm. Das auf diese Weise erhaltene getrocknete Sprühpulver kann man danach wie oben beschrieben weiterverarbeiten.

Erfindungsgemäß bringt man den gasförmigen primären oder sekundären Alkohol in an sich üblicher Weise in Kontakt mit dem eingesetzten Katalysator, beispielsweise in einem Festbettreaktor, Rohrreaktor, Rohrbündelreaktor oder in einem Wirbelschichtreaktor, bevorzugt in einem Rohrreaktor, in dem der Katalysator fest angeordnet ist. Besonders bevorzugt sind Rohrbündelreaktoren. Der Austrag wird üblicherweise destillativ aufgearbeitet.

Im allgemeinen verdampft man den einzusetzenden Alkohol in an sich bekannter Weise, beispielsweise in einem geeigneten Verdampfer.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt man üblicherweise bei erhöhter Temperatur durch. Die Temperatur der Gasphase in der Reaktionszone wählt man üblicherweise im Bereich von 250 bis 600, vorzugsweise von 300 bis 450°C. In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man den Temperaturbereich so, dass man einen Umsatz im Bereich von 20 bis 60, bevorzugt von 35 bis 50 %, Alkohol erhält. Im Falle von Citronellol als Ausgangsverbindung wählt man dann die Temperatur vorzugsweise im Bereich von 350 bis 450°C.

Den Druck der Gasphase in der Reaktionszone wählt man im allgemeinen im Bereich von 0,3 bis 10 bar.

Die Belastung des Katalysators wählt man im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 3,0, vorzugsweise von 0,6 bis 2,0 Liter Alkohol pro Liter an Katalysator und pro Stunde.

Geeignete Reaktorformen sind der Festbettrohr- oder Rohrbündelreaktor. Bei diesen befindet sich der gewählte Katalysator als Festbett in einem Reaktionsrohr oder in einem Bündel von Reaktionsrohren. Die Reaktionsrohre werden üblicherweise dadurch indirekt beheizt, dass in dem die Reaktionsrohre umgebenden Raum ein Gas, z.B. ein Kohlenwasserstoff wie Methan, verbrannt wird oder ein Wärmeträgermedium (Salzbad, Wälzgas etc.) eingesetzt wird. Es kann auch eine elektrische Beheizung der Reaktionsrohre mit Heizmanschetten erfolgen. Übliche Reaktionsrohr-Innendurchmesser betragen etwa 2,5 bis 15 cm. Ein typischer Dehydrierrohrbündelreaktor umfasst ca. 10 bis 32000 Reaktionsrohre, bevorzugt ca. 10 bis 200 Reaktionsrohre. Die Temperatur im Reaktionsrohrinneren bewegt sich üblicherweise im Bereich von 250 bis 600°C, vorzugsweise im Bereich von 300 bis 600°C. Der Arbeitsdruck liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 8 bar, häufig zwischen 1 und 2 bar.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch, wie in Chem. Eng. Sci. 1992 b, 47 (9-11) 2313 beschrieben, heterogen katalysiert im Wirbelbett durchgeführt werden. Zweckmäßigerweise werden dabei zwei Wirbelbetten nebeneinander betrieben, von denen sich eines in der Regel im Zustand der Regenerierung befindet. Der Arbeitsdruck beträgt typischerweise 1 bis 2 bar, die Dehydriertemperatur in der Regel 250 bis 600°C.

Die erfindungsgemäße katalytische Dehydrierung kann mit oder ohne sauerstoffhaltigem Gas als Co-Feed und optional unter Zusatz von Wasserdampf, Stickstoff, Methan und/oder Argon durchgeführt werden. Der gewählte Reaktor kann ein oder mehrere aufeinanderfolgende Katalysatorbetten aufweisen. Die Anzahl der Katalysatorbetten kann 1 bis 20, zweckmäßigerweise 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 und insbesondere 1 bis 3 betragen. Die Katalysatorbetten werden vorzugsweise radial oder axial vom Reaktionsgas durchströmt. Im Allgemeinen wird ein solcher Hordenreaktor mit einem Katalysatorfestbett betrieben. Im einfachsten Fall sind die Katalysatorfestbetten in einem Schachtofenreaktor axial oder in den Ringspalten von konzentrisch angeordneten zylindrischen Gitterrosten angeordnet. Ein Schachtofenreaktor entspricht einer Horde.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man einen optisch aktiven Terpenalkohol, insbesondere Citronellol mit einem Enantiomerenüberschuss von mindestens 90 % ee, bevorzugt 95 % ee an einem Katalysator, dessen Aktivkomponente 54 bis 57 Gew.-% Zinkoxid und 43 bis 46 Gew.-% Calciumcarbonat enthält (jeweils bestimmt in Form der Oxide der geglähten Katalysatormasse) in einem geeigneten Reaktor, beispielsweise einem Rohrreaktor um. Der Reaktor kann dabei durch jede geeignete Methode, bevorzugt durch eine Salzschmelze, auf Temperaturen im Bereich von etwa 350 bis etwa 450°C beheizt werden. Die Reaktion findet in der Gasphase statt. Gute Resultate erhält man insbesondere, wenn die Reaktion in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wird. Dazu leitet man ein das zu dehydrierende Edukt enthaltende Stoffgemisch beispielsweise in einem Inertgasstrom wie z.B. einem Stickstoffstrom über den gewählten Katalysator. Optional ist

auch eine autotherme Fahrweise durch partielle H_2 -Verbrennung nach vorheriger Einspeisung eines H_2 -haltigen Stoffgemisches möglich.

- 5 Die Isolierung der Reaktionsprodukte kann nach allen geeigneten und dem Fachmann an sich bekannten Methoden vorgenommen werden. Man erhält auf diese Weise bei einem Umsatz von vorzugsweise etwa 30 bis etwa 60 % d. Th. optisch aktives Citronellal in einer Selektivität von normalerweise etwa 60 bis etwa 95 %.

- 10 Die in erfindungsgemäßer Weise herstellbaren optisch aktiven Aldehyde oder Ketone lassen sich in vielfältiger Weise verwerten. Sie stellen mitunter wichtige Ausgangs- bzw. Zwischenprodukte zur Synthese höher veredelter Produkte dar. So stellt beispielsweise optisch aktives Citronellal ein wichtiges Intermediat zur Synthese von optisch aktivem Menthol dar. So lässt sich optisch aktives Citronellal unter Einsatz geeigneter, üblicherweise saurer, bzw. lewis-saurer Katalysatoren zu optisch aktivem Isopulegol cyclisieren. Daraus ist durch Hydrierung optisch aktives Menthol zugänglich. Demgemäß stellt auch die Verwendung von erfindungsgemäß hergestelltem optisch aktivem Citronellal zur Herstellung von optisch aktivem Menthol einen weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung dar.

- 20 Das folgende Beispiel dient der Verdeutlichung der Erfindung, ohne sie jedoch in irgendeiner Weise zu beschränken:

Beispiel 1:

- 25 Ein durch eine Salzsäure beheizbarer Rohrreaktor wurde mit 10,8 g eines Katalysators bestehend aus 55 Gew.-% ZnO , und 45 Gew.-% $CaCO_3$ in der Calcit-Modifikation (jeweils bestimmt in Form der Oxide der geglühten Katalysatormasse) beschickt. Bei einer Temperatur von $400^\circ C$ wurden ein Gemisch von 46 ml/h Stickstoff und 3,44 g/h *R*-Citronellol mit einem Enantiomerenüberschuss von 95% ee über die Schüttung geleitet. Man erhielt bei einem Umsatz von 50,2 % in einer Selektivität von 75,5 % Citronellal mit einem Enantiomerenüberschuss bezüglich *R*-Citronellal von 95 % ee.
- 30

Verfahren zur Herstellung optisch aktiver Carbonylverbindungen

Zusammenfassung:

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung optisch aktiver Aldehyde oder Ketone mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein racemisierbares Stereozentrum aufweisen, durch katalytische Dehydrierung der entsprechenden optisch aktiven primären oder sekundären Alkohole in Gegenwart eines Katalysators in der Gasphase.